

14.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月17日
Date of Application:

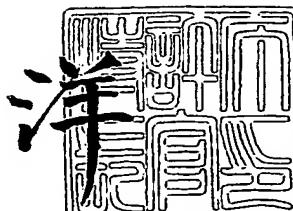
出願番号 特願2003-419362
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-419362]

出願人 住友精化株式会社
Applicant(s):

2005年 1月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 川



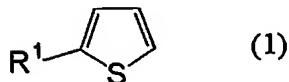
【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-0016
【提出日】 平成15年12月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D333/22
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社精密
化学品研究所内
【氏名】 坂東 誠二
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社精密
化学品研究所内
【氏名】 佐竹 秀三
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社精密
化学品研究所内
【氏名】 加賀野 宏和
【特許出願人】
【識別番号】 000195661
【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
【氏名又は名称】 住友精化株式会社
【代表者】 園田 隆一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 059123
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

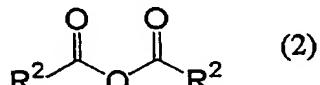
一般式(1)：

【化1】



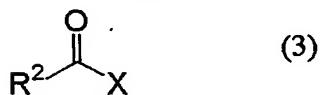
(式中、R¹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す)で表されるチオフェン類と、一般式(2)：

【化2】



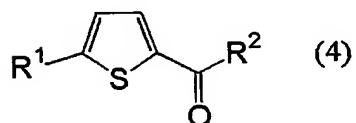
(式中、R²は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示す)で表される酸無水物および／または一般式(3)：

【化3】



(式中、R²は前記一般式(2)におけるR²と同じ基を、Xはハロゲン原子を示す)で表される酸ハロゲン化物とを、固体酸触媒を用いて、75℃未満、無溶媒で反応させることを特徴とする一般式(4)：

【化4】



(式中、R¹は前記一般式(1)におけるR¹と同じ基を、R²は前記一般式(2)および(3)におけるR²と同じ基を示す)で表される2-アシルチオフェン類の製造方法。

【請求項2】

前記固体酸触媒が、ゼオライト、活性白土および陽イオン交換樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の2-アシルチオフェン類の製造方法。

【請求項3】

前記固体酸触媒の使用量が、前記チオフェン類100重量部に対して0.1～50重量部である請求項1または2記載の2-アシルチオフェン類の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】2-アシルチオフェン類の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、2-アシルチオフェン類の製造方法に関する。さらに詳しくは、医薬品等の製造原料および中間体として有用な化合物である2-アシルチオフェン類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

医薬品の合成においては、最終製品である医薬品の安全性向上の観点から不純物量の低減が強く求められる。特に製造時の各反応工程における副反応生成物である異性体は、一般にその物性が互いに似ているため分離精製が容易ではなく、原料中の異性体および前工程を経た中間体中の異性体は、引き続き行われる製造反応において各種の副反応を引き起こす場合がある。その結果、最終製品は種々の副反応生成物を不純物として含有することとなり、またその含有量も増大することとなる。そのため、医薬品原料の異性体含有量は0.1重量%単位で厳しく管理される場合が多い。

【0003】

医薬品等の製造原料および中間体として有用な化合物である2-アシルチオフェン類の製造においても同様に、異性体含有量の少ない製造方法が望まれる。さらに、環境問題および製造コスト面の観点から溶媒、特に有機溶媒を使用しない製造方法が強く望まれる。

【0004】

2-アシルチオフェン類を無溶媒で製造する方法としては、従来より種々の方法が知られている。例えば、チオフェンと酸無水物とを活性白土を用いて還流下で反応させる方法(非特許文献1参照)や、チオフェンと無水酢酸とをイオン交換樹脂を用いて75~125℃で反応させる方法(特許文献1参照)等が挙げられる。

【0005】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 69, 1014, (1947)

【特許文献1】米国特許第2711414号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の2-アシルチオフェン類の製造方法によると、副反応生成物である3位異性体の含有量が1重量%程度と比較的多く、またその分離は容易ではないことから、医薬品等の製造原料および中間体として使用する際には高段数の精留塔等を用いて精製する必要があるという問題があった。

【0007】

例えば、2-アセチルチオフェンの製造において、後工程の蒸留操作により3位異性体を分離し精製するには、単蒸留法ではほとんどその効果が見込めず、高段数の精留塔等を用いる必要がある。例えば、蒸留精製法により、3位異性体の含有量が0.9重量%である2-アセチルチオフェンから3位異性体の含有量が0.5重量%の2-アセチルチオフェンを得る際に、理論段数が50段の精留塔を使用したとしてもその精製回収率は70%程度にすぎない。このように一旦生成した3位異性体の分離が容易ではないことからも、副反応生成物である3位異性体含有量の少ない製造方法が望まれる。

【0008】

本発明は、副反応生成物である3位異性体含有量の少ない2-アシルチオフェン類の製造方法を提供することを目的とする。

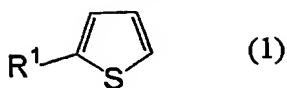
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、一般式(1)：

【0010】

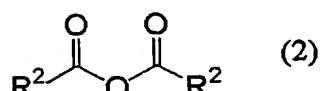
【化1】



(式中、R¹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す)で表されるチオフェン類と、一般式(2)：

【0011】

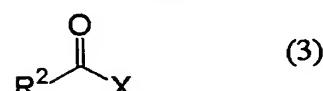
【化2】



(式中、R²は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を示す)で表される酸無水物および/または一般式(3)：

【0012】

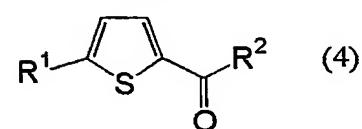
【化3】



(式中、R²は前記一般式(2)におけるR²と同じ基を、Xはハロゲン原子を示す)で表される酸ハロゲン化物とを、固体酸触媒を用いて、75℃未満、無溶媒で反応させることを特徴とする一般式(4)：

【0013】

【化4】



(式中、R¹は前記一般式(1)におけるR¹と同じ基を、R²は前記一般式(2)および(3)におけるR²と同じ基を示す)で表される2-アシルチオフェン類の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、副反応生成物である3位異性体含有量が0.5重量%以下の2-アシルチオフェン類を工業的に安価に、かつ容易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明に用いられるチオフェン類は、前記一般式(1)で表される化合物である。前記一般式(1)中、R¹は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。

【0016】

炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基およびn-ヘキシル基等が挙げられる。

【0017】

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子等を挙げることができる。

【0018】

前記一般式(1)で表されるチオフェン類の具体例としては、チオフェン、2-メチルチオフェン、2-エチルチオフェン、2-n-プロピルチオフェン、2-イソプロピルチオフェン、2-n-ブチルチオフェン、2-tert-ブチルチオフェン、2-n-ペン

チルチオフェン、2-n-ヘキシルチオフェン、2-フェニルチオフェン、2-クロロチオフェン、2-ブロモチオフェンおよび2-ヨードチオフェン等を挙げることができる。

【0019】

前記チオフェン類は、公知の方法により製造することができる。前記一般式(1)で表されるチオフェン類のうちR¹が炭素数1～6のアルキル基のものは、例えば、対応するアシルチオフェンを還元する方法等により製造することができる。また前記一般式(1)で表されるチオフェン類のうちR¹がフェニル基のものは、例えば、2-ハロゲン化チオフェンとフェニルボロン酸とをパラジウム触媒で反応させる方法等により製造することができる。さらに前記一般式(1)で表されるチオフェン類のうちR¹がハロゲン原子のものは、例えば、チオフェンとハロゲン分子やN-ハロゲノスクシンイミド等とを反応する方法等により製造することができる。

【0020】

本発明に用いられる酸無水物は、前記一般式(2)で表される化合物である。前記一般式(2)中、R²は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基を表す。

【0021】

炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチル基およびn-ヘキシル基等が挙げられる。

【0022】

前記一般式(2)で表される酸無水物の具体例としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、イソ酪酸無水物、吉草酸無水物、イソ吉草酸無水物、2-メチル酪酸無水物、ピバル酸無水物、ヘキサン酸無水物、2,2-ジメチル酪酸無水物、ヘプタン酸無水物および安息香酸無水物等を挙げることができる。これら酸無水物は、例えば、それぞれの酸を脱水剤とともに加熱することにより製造することができる。

【0023】

本発明に用いられる酸ハロゲン化物は、前記一般式(3)で表される化合物である。前記一般式(3)中、R²は前記一般式(2)におけるR²と同じ基を、Xはハロゲン原子を表す。

【0024】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子等を挙げることができる。

。

【0025】

前記一般式(3)で表される酸ハロゲン化物の具体例としては、フッ化アセチル、塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル、塩化n-ブチリル、塩化イソブチリル、塩化バレリル、塩化イソバレリル、塩化2-メチルブチリル、塩化ピバロイル、塩化n-ヘキサノイル、塩化2,2-ジメチルブチリル、塩化ヨ-ヘプタノイルおよび塩化ベンゾイル等を挙げることができる。これら酸ハロゲン化物は、例えば、それぞれの酸とハロゲン化チオニルとを反応させることにより製造することができる。

【0026】

本発明において、前記酸無水物および前記酸ハロゲン化物は、それぞれ単独で、あるいは前記一般式(2)中および前記一般式(3)中のR²が同じである化合物を混合して用いることができる。

【0027】

前記酸無水物および/または酸ハロゲン化物の使用量は、未反応で残存するチオフェン類を低減する観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、チオフェン類1モルに対して、0.4～1.0モルが好ましく、より好ましくは0.5～3モルが望ましい。

【0028】

本発明に用いられる固体酸触媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、ゼオライト、活性白土および陽イオン交換樹脂が挙げられる。陽イオン交換樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、パーカルオロスルホン酸系ポリマやスルホン酸

系ポリマ等が挙げられる。これら固体酸触媒は、それぞれ単独で、あるいは混合して用いることができる。

【0029】

前記固体酸触媒の使用量は、反応を円滑に進行させる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、前記チオフェン類100重量部に対して0.1～50重量部が好ましく、さらに好ましくは1～30重量部が望ましい。

【0030】

反応温度は、-10℃以上75℃未満、好ましくは10～60℃であることが望ましい。反応温度が-10℃未満の場合、反応速度が遅く、反応に長時間を要するおそれがある。また、反応温度が75℃以上の場合、異性体が多く生成するおそれがある。反応時間は、反応温度により異なるため一概には言えないが、通常、1～100時間である。また、本発明においては、反応は無溶媒で進行するため、特に溶媒を使用する必要はない。

【0031】

反応液から、目的とする2-アシルチオフェン類を単離する方法としては、例えば、蒸留する方法や、水を添加して分液し、分液により得られた有機層を濃縮し、析出した結晶に溶媒を加え再結晶する方法等を挙げることができる。

【0032】

かくして得られる2-アシルチオフェン類は、前記一般式(4)で表される化合物である。前記一般式(4)中、R¹は前記一般式(1)におけるR¹と同じ基を、R²は前記一般式(2)および(3)におけるR²と同じ基を表す。

【0033】

前記一般式(4)で表される2-アシルチオフェン類の具体例としては、2-アセチルチオフェン、2-プロピオニルチオフェン、2-ブチリルチオフェン、2-イソブチリルチオフェン、2-バレリルチオフェン、2-イソバレリルチオフェン、2-(2-メチル)ブチリルチオフェン、2-ピバロイルチオフェン、2-ヘキサノイルチオフェン、2-(2,2-ジメチル)ブチリルチオフェン、2-ヘプタノイルチオフェン、2-ベンゾイルチオフェン、2-アセチル-5-メチルチオフェン、2-アセチル-5-エチルチオフェン、2-アセチル-5-n-プロピルチオフェン、2-アセチル-5-イソプロピルチオフェン、2-アセチル-5-n-ブチルチオフェン、2-アセチル-5-tert-ブチルチオフェン、2-アセチル-5-n-ベンチルチオフェン、2-アセチル-5-n-ヘキシルチオフェン、2-アセチル-5-フェニルチオフェン、2-アセチル-5-クロロチオフェン、2-アセチル-5-ブロモチオフェンおよび2-アセチル-5-ヨードチオフェン等が挙げられる。

【実施例】

【0034】

以下に本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0035】

実施例1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた1L容の4つ口フラスコに、活性白土(ナカライトスク株式会社製)80gおよび無水酢酸347.1g(3.4モル)を仕込み、チオフェン286.1g(3.4モル)を25～35℃で1時間をして滴下し、滴下終了後30℃で96時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン278.8g(2.2モル)を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して65%であった。

【0036】

また、高速液体クロマトグラフィ法により、3位異性体である3-アセチルチオフェン含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して0.3重量%であった。なお、高速液体クロマトグラフィ法の測定条件は、カラム

： TSKgel ODS-80TS 4.6 mm ϕ \times 250 mm (東ソー株式会社製)、移動相： 0.05 wt% リン酸二水素カリウム水溶液 (リン酸 pH=3.7) / アセトニトリル = 75 / 25 (V/V)、流速： 1 mL/min、カラム恒温槽温度： 30°C、検出器： UV 220 nm である。

【0037】

実施例 2

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 100 mL 容の 4 つ口フラスコに、陽イオン交換樹脂であるパーフルオロスルホン酸系ポリマ (エヌ・イー ケムキャット株式会社製、製品名： SAC-13) 2.5 g および無水酢酸 25.5 g (0.25 モル) を仕込み、チオフェン 21.0 g (0.25 モル) を 25 ~ 30°C で 30 分を要して滴下し、滴下終了後 30°C で 40 時間反応させた。反応終了後、パーフルオロスルホン酸系ポリマを濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン 24.3 g (0.19 モル) を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して 77% であった。また、実施例 1 と同様にして 3 位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して 0.5 重量% であった。

【0038】

実施例 3

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 100 mL 容の 4 つ口フラスコに、陽イオン交換樹脂であるスルホン酸系ポリマ (SIGMA-ALDRICH 社製、製品名： DOWEX-DR 2030) 2.5 g および無水酢酸 25.5 g (0.25 モル) を仕込み、チオフェン 21.0 g (0.25 モル) を 20 ~ 25°C で 1 時間を要して滴下し、滴下終了後 40°C で 45 時間反応させた。反応終了後、スルホン酸系ポリマを濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン 26.4 g (0.21 モル) を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して 84% であった。また、実施例 1 と同様にして 3 位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して 0.4 重量% であった。

【0039】

実施例 4

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 100 mL 容の 4 つ口フラスコに、ゼオライト (東ソー株式会社製、製品名： HSZ-360HUA) 5.9 g および無水酢酸 25.5 g (0.25 モル) を仕込み、チオフェン 21.0 g (0.25 モル) を 25 ~ 35°C で 1 時間を要して滴下し、滴下終了後 30°C で 96 時間反応させた。反応終了後、ゼオライトを濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン 19.4 g (0.15 モル) を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して 62% であった。また、実施例 1 と同様にして 3 位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して 0.5 重量% であった。

【0040】

実施例 5

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 100 mL 容の 4 つ口フラスコに、活性白土 (ナカライトスク株式会社製) 5.9 g およびチオフェン 21.0 g (0.25 モル) を仕込み、塩化アセチル 19.6 g (0.25 モル) を 25 ~ 35°C で 2 時間を要して滴下し、滴下終了後 30°C で 48 時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、黒色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェンおよび塩化アセチルを留去し、2-アセチルチオフェン 18.3 g (0.15 モル) を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して 58% であった。また、実施例 1 と同様にして 3 位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して 0.4 重量% であった。

【0041】

実施例 6

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた100mL容の4つ口フラスコに、活性白土（ナカライトスク株式会社製）5.9gおよび安息香酸無水物56.6g（0.25モル）を仕込み、チオフェン21.0g（0.25モル）を55～65℃で1時間をして滴下し、滴下終了後60℃で72時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、安息香酸無水物および副生成物である安息香酸を留去し、2-ベンゾイルチオフェン26.0g（0.14モル）を得た。2-ベンゾイルチオフェンの収率はチオフェンに対して55%であった。また、実施例1と同様にして3位異性体の含有量を測定したところ、3-ベンゾイルチオフェン含有量は、2-ベンゾイルチオフェンに対して0.5重量%であった。

【0042】

実施例 7

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた100mL容の4つ口フラスコに、活性白土（ナカライトスク株式会社製）5.9gおよび無水酢酸25.5g（0.25モル）を仕込み、2-メチルチオフェン24.6g（0.25モル）を25～35℃で1時間をして滴下し、滴下終了後30℃で48時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、黒色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応の2-メチルチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチル-5-メチルチオフェン23.5g（0.17モル）を得た。2-アセチル-5-メチルチオフェンの収率は2-メチルチオフェンに対して67%であった。また、実施例1と同様にして3位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチル-5-メチルチオフェン含有量は、2-アセチル-5-メチルチオフェンに対して0.5重量%であった。

【0043】

実施例 8

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた100mL容の4つ口フラスコに、活性白土（ナカライトスク株式会社製）5.9gおよび無水酢酸25.5g（0.25モル）を仕込み、2-クロロチオフェン29.6g（0.25モル）を45～55℃で1時間をして滴下し、滴下終了後50℃で72時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、茶褐色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応の2-クロロチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチル-5-クロロチオフェン20.9g（0.13モル）を得た。2-アセチル-5-クロロチオフェンの収率は2-クロロチオフェンに対して52%であった。また、実施例1と同様にして3位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチル-5-クロロチオフェン含有量は、2-アセチル-5-クロロチオフェンに対して0.5重量%であった。

【0044】

比較例 1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた1L容の4つ口フラスコに、8.5重量%リン酸11.3gおよび無水酢酸273.6g（2.7モル）を仕込み、チオフェン225.5g（2.7モル）を25～35℃で30分をして滴下し、滴下終了後30℃で60時間反応させた。反応終了後、10重量%アンモニア水100gを滴下、攪拌し、分液して黒色の油層を得た。油層を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン172.4g（1.4モル）を得た。2-アセチルチオフェンの収率はチオフェンに対して51%であった。また、実施例1と同様にして3位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して1.0重量%であった。

【0045】

比較例 2

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた100mL容の4つ口フラスコに、活性白土（ナカライトスク株式会社製）5.8gおよび無水酢酸25.5g（0.2

5モル)を仕込み、チオフェン21.0g(0.25モル)を75~85℃で10分を要して滴下し、滴下終了後、還流下100℃で5時間反応させた。反応終了後、活性白土を濾別し、黒色の濾液を得た。濾液を蒸留して未反応のチオフェン、無水酢酸および副生成物である酢酸を留去し、2-アセチルチオフェン22.1g(0.18モル)を得た。2-アセチルチオフェンの收率はチオフェンに対して70%であった。また、実施例1と同様にして3位異性体の含有量を測定したところ、3-アセチルチオフェン含有量は、2-アセチルチオフェンに対して0.9重量%であった。

【産業上の利用可能性】

【0046】

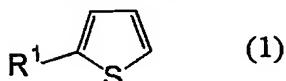
本発明によれば、医薬品等の製造原料および中間体として有用な化合物である2-アシルチオフェン類の製造方法であって、副反応生成物である3位異性体含有量の少ない2-アシルチオフェン類を工業的に安価でかつ容易に製造する方法を提供することができる。

【書類名】要約書

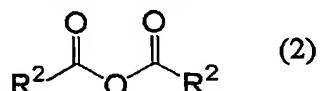
【要約】

【課題】 副反応生成物である 3 位異性体含有量の少ない 2-アシルチオフェン類の製造方法を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) :



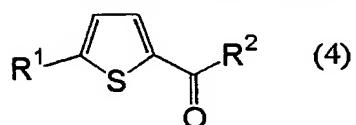
(式中、R¹ は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を示す) で表されるチオフェン類と、一般式 (2) :



(式中、R² は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基またはフェニル基を示す) で表される酸無水物および／または一般式 (3) :



(式中、R² は前記一般式 (2) における R² と同じ基を、X はハロゲン原子を示す) で表される酸ハロゲン化物とを、固体酸触媒を用いて、75℃未満、無溶媒で反応させることを特徴とする一般式 (4) :



(式中、R¹ は前記一般式 (1) における R¹ と同じ基を、R² は前記一般式 (2) および (3) における R² と同じ基を示す) で表される 2-アシルチオフェン類の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-419362

出願人履歴情報

識別番号 [000195661]

1. 変更年月日 1990年 8月21日

[変更理由] 新規登録

住所 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
氏名 住友精化株式会社



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018569

International filing date: 13 December 2004 (13.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-419362
Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse